

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLOR PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

NO. 11

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-43350

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 3 C 4/00  
3/091

識別記号

F I

C 0 3 C 4/00  
3/091

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-215793

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月24日

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社  
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 成田 利治

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(72) 発明者 三和 晋吉

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(72) 発明者 山本 茂

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 無アルカリガラス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 清澄剤として  $As_2O_3$  を使用せず、しかも表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスを提供する。

【解決手段】 重量百分率で  $SiO_2$  40~70%、 $Al_2O_3$  6~25%、 $B_2O_3$  5~20%、 $MgO$  0~10%、 $CaO$  0~15%、 $BaO$  0~30%、 $SrO$  0~10%、 $ZnO$  0~10%、 $SnO_2$  0.05~2%、 $Sb_2O_3$  0.05~3%、 $Cl_2$  0.005~1%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率でSiO<sub>2</sub> 40～70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6～25%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～20%、MgO 0～10%、CaO 0～15%、BaO 0～30%、SrO 0～10%、ZnO 0～10%、SnO<sub>2</sub> 0.05～2%、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05～3%、Cl<sub>2</sub> 0.005～1%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする無アルカリガラス。

【請求項2】 重量百分率でSiO<sub>2</sub> 40～70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6～25%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～20%、MgO 0～10%、CaO 0～15%、BaO 0～30%、SrO 0～10%、ZnO 0～10%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を溶融した後、成形する無アルカリガラスの製造方法において、ガラス原料調合物に清澄剤としてSnO<sub>2</sub>を0.05～2重量%、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.05～3重量%及び塩化物をCl<sub>2</sub>換算で0.01～2%添加することを特徴とする無アルカリガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無アルカリガラス、特にディスプレイ等の透明ガラス基板として使用される無アルカリガラスとその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、液晶ディスプレイ等の透明ガラス基板として、無アルカリガラスが使用されている。ディスプレイ用途に用いられる無アルカリガラスには、耐熱性、耐薬品性等の特性の他に、表示欠陥となる泡がないことが要求される。

【0003】このような無アルカリガラスとして、従来より種々のガラスが提案されており、本出願人も特開昭63-74935号においてSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-BaO系の無アルカリガラスを提案している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】泡のないガラスを得るためには、ガラス化反応が始まる比較的低い温度域と、ガラス融液の脱泡、均質化が起こる比較的高い温度域の両方で清澄ガスを発生する清澄剤を選択することが重要である。これは、原料がガラス化反応を起こすときに発生するガスを追い出すとともに、脱泡、均質化過程でガラス融液中に残った微小な泡を大きくすることにより浮上させて除去するためである。

【0005】ところで液晶ディスプレイ用ガラス基板に使用されるような無アルカリガラスは、ガラス融液の粘度が高く、アルカリ成分を含有するガラスに比べてより高温で溶融が行われる。この種の無アルカリガラスでは、通常1200～1300℃でガラス化反応が起こ

り、1400℃以上の高温で脱泡、均質化が行われる。このため清澄剤には幅広い温度域(1200～1600℃程度)で清澄ガスを発生させることができるものが必要とされ、現在ではAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が広く使用されている。

【0006】しかしながらAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は毒性が非常に強く、ガラスの製造工程や廃ガラスの処理時等に環境を汚染する可能性があり、その使用が制限されつつある。

【0007】本発明の目的は、清澄剤としてAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用せず、しかも表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスとその製造方法を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々の実験を行った結果、清澄剤としてAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の代わりにSnO<sub>2</sub>とSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と塩化物を併用することによって上記目的が達成できることを見だし、本発明として提案するものである。

【0009】即ち、本発明の無アルカリガラスは、重量百分率でSiO<sub>2</sub> 40～70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6～25%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～20%、MgO 0～10%、CaO 0～15%、BaO 0～30%、SrO 0～10%、ZnO 0～10%、SnO<sub>2</sub> 0.05～2%、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05～3%、Cl<sub>2</sub> 0.005～1%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする。

【0010】また本発明の無アルカリガラスの製造方法は、重量百分率でSiO<sub>2</sub> 40～70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6～25%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～20%、MgO 0～10%、CaO 0～15%、BaO 0～30%、SrO 0～10%、ZnO 0～10%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を溶融した後、成形する無アルカリガラスの製造方法において、ガラス原料調合物に清澄剤としてSnO<sub>2</sub>を0.05～2重量%、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.05～3重量%及び塩化物をCl<sub>2</sub>換算で0.01～2%添加することを特徴とする。

## 【0011】

【作用】本発明において使用するSnO<sub>2</sub>とSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、Sn<sup>4+</sup>イオンとSb<sup>3+</sup>イオンの価数変化による化学反応により多量の清澄ガス(酸素ガス)を発生する。即ち、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3価)は、数100℃の低温域で一旦Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(5価)に変化した後、1200～1300℃付近で再びSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3価)に戻る際に多量の清澄ガスを放出し、SnO<sub>2</sub>(4価)は1400℃以上でSnO(2価)に変化する際に多量の清澄ガスを放出する。また塩化物は、1200℃以上の温度域で分解、揮発して清澄ガス(塩素ガス等)を発生するが、特に1400℃以上の高温域で分解、揮発が激しくなり、多量の清澄ガスを発生する。

【0012】従って清澄剤としてSnO<sub>2</sub>とSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と塩化物を併用することにより、比較的低温で起こるガ

ラ化反応時から高温の均質化溶融時にかけての広い温度域で高い澄清効果が得られるため、表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスを得ることができる。

【0013】次に、本発明の無アルカリガラスの製造方法を述べる。

【0014】まず、所望の組成を有するガラスとなるようにガラス原料調合物を用意する。ガラスの組成範囲及びその限定理由を以下に述べる。

【0015】 $\text{SiO}_2$  はガラスのネットワークとなる成分であり、その含有量は40～70%、好ましくは45～65%である。 $\text{SiO}_2$  が40%より少ないと耐薬品性が悪化するとともに、歪点が低くなって耐熱性が悪くなり、70%より多いと高温粘度が大きくなって溶融性が悪くなるとともに、クリストバライトの失透物が析出し易くなる。

【0016】 $\text{Al}_2\text{O}_3$  はガラスの耐熱性、耐失透性を高める成分であり、その含有量は6～25%、好ましくは10～20%である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が6%より少ないと失透温度が著しく上昇してガラス中に失透が生じ易くなり、25%より多いと耐酸性、特に耐バッファードフッ酸性が低下してガラス基板表面に白濁が生じ易くなる。

【0017】 $\text{B}_2\text{O}_3$  は融剤として働き、粘性を下げて溶融を容易にする成分であり、その含有量は5～20%、好ましくは6～15%である。 $\text{B}_2\text{O}_3$  が5%より少ないと融剤としての効果が不十分となり、20%より多いと耐塩酸性が低下するとともに、歪点が低下して耐熱性が悪化する。

【0018】 $\text{MgO}$  は歪点を下げずに高温粘度を下げてガラスの溶融を容易にする成分であり、その含有量は0～10%、好ましくは0～7%である。 $\text{MgO}$  が10%より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。 $\text{CaO}$  も $\text{MgO}$  と同様の働きをし、その含有量は0～15%、好ましくは0～10%である。 $\text{CaO}$  が15%より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。 $\text{BaO}$  はガラスの耐薬品性を向上させるとともに失透性を改善する成分であり、その含有量は0～30%、好ましくは0～20%である。 $\text{BaO}$  が30%より多いと歪点が低下して耐熱性が悪くなる。 $\text{SrO}$  は $\text{BaO}$  と同様の効果があり、その含有量は0～10%、好ましくは0～7%である。 $\text{SrO}$  が10%より多いと失透性が増すため好ましくない。 $\text{ZnO}$  は耐バッファードフッ酸性を改善するとともに失透性を改善する成分であり、その含有量は0～10%、好ましくは0～7%である。 $\text{ZnO}$  が10%より多いと逆にガラスが失透し易くなり、また歪点が低下して耐熱性が得られなくなる。なお $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$  及び $\text{ZnO}$  の含量が5%より少ないと高温粘性が高くなって溶融性が悪化するとともに、ガラスが失透し易くなり、30%より多いと耐熱性及び耐酸性が悪くなり好ましくない。

【0019】また上記成分の他に、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$

、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等を含量で5%まで添加することができる。

【0020】次にガラス原料調合物に $\text{SnO}_2$  と $\text{Sb}_2\text{O}_3$  と塩化物を添加する。塩化物としては、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$  等が使用できる。なお $\text{SnO}_2$  及び $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の添加量は、ガラス原料調合物100重量%に対して0.05～2重量%及び0.05～3重量%であり、塩化物は $\text{Cl}_2$  換算で0.01～2重量%である。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  が0.05%より少ないとガラス化反応時に発生したガスを追い出し難くなり、 $\text{SnO}_2$  が0.05%より少ない場合、及び塩化物が0.01%より少ない場合は均質化溶融時にガラス融液中に残った泡を除去し難くなる。一方、 $\text{SnO}_2$  が2%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  が3%より多いとガラスが失透し易くなり、また塩化物が2%より多いと揮発量が多くなりすぎてガラスが変質し易くなる。

【0021】続いて調合したガラス原料を溶融する。ガラス原料を加熱していくとまずガラス化反応が起こるが、このとき $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の価数変化による化学反応によって酸素ガスが発生し、ガラス化反応時に発生したガスが融液中から追い出される。さらにより高温の均質化溶融時には、 $\text{SnO}_2$  の価数変化による化学反応で酸素ガスが発生するとともに、塩化物の分解、揮発によって塩素ガス等が発生してガラス融液中に残存する微小な泡が除去される。

【0022】その後、溶融ガラスを所望の形状に成形する。ディスプレイ用途に使用する場合、フュージョン法、ダウンドロー法、フロート法、ロールアウト法等の方法を用いて薄板状に成形する。

【0023】このようにして、重量百分率で $\text{SiO}_2$  40～70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  6～25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5～20%、 $\text{MgO}$  0～10%、 $\text{CaO}$  0～15%、 $\text{BaO}$  0～30%、 $\text{SrO}$  0～10%、 $\text{ZnO}$  0～10%、 $\text{SnO}_2$  0.05～2%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0.05～3%、 $\text{Cl}_2$  0.005～1%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しない本発明の無アルカリガラスを得ることができる。

【0024】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

【0025】(実施例1) 表1は、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  及び塩化物の効果を示したものであり、試料aは $\text{As}_2\text{O}_3$  を澄清剤として添加した従来の無アルカリガラス、試料bは試料aから $\text{As}_2\text{O}_3$  を除いて作製した無アルカリガラス、試料cは $\text{SnO}_2$  のみを添加した無アルカリガラス、試料dは $\text{Sb}_2\text{O}_3$  のみを添加した無アルカリガラス、試料eは塩化物( $\text{BaCl}_2$ ) のみを添加した無アルカリガラス、試料fは $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  及び塩化物を併用した本発明の無アルカリガラスを示している。

【0026】

【表1】

(重量%)

試料		a	b	c	d	e	f
ガラス原料調合物組成	SiO <sub>2</sub>	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	MgO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	CaO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	BaO	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	SrO	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	ZnO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	SnO <sub>2</sub>	-	-	0.3	-	-	0.3
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	0.3	-	0.3
	Cl <sub>2</sub>	-	-	-	-	1.0	1.0
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	-	-	-	-	-
清澄性	1500℃・1hr	◎	×	△	△	△	◎
	1550℃・1hr	◎	×	○	△	△	◎

【0027】各試料は次のようにして調製した。

【0028】表の組成を有するガラス原料調合物となるようにガラス原料を調合し、電気炉にて熔融した。このとき、ガラス化反応時の清澄性を評価するために1500℃で1時間熔融したものと、均質化熔融時の清澄性を評価するために1550℃で1時間熔融したものの2種類を用意した。次いで、熔融ガラスをカーボン台上に流しだし、徐冷した後、ガラス中に残存している泡の個数を計数し、ガラス100g中の泡が1000個を超えるものを×、101～1000個のものを△、11～100個のものを○、10個以下のものを◎で評価した。結果を表1に示す。なお表中のガラス原料調合物組成は、各成分を酸化物換算した値であり、また塩化物はCl<sub>2</sub>換算した値で示す。

【0029】表1から明らかなように、清澄剤を全く添加しない試料bのガラスは清澄性が著しく悪かった。SnO<sub>2</sub>のみを添加した試料cのガラスは、均質化熔融時\*

\*に多量の清澄ガスを発生したものの、ガラス化反応時の清澄性が不十分であったために、結果としてAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した試料aのガラスより清澄性が劣っていた。同様に塩化物のみを添加した試料eのガラスも、均質化熔融時に多量の清澄ガスを発生したものの、ガラス化反応時に十分なガスが発生しなかったため、結果として清澄性が悪かった。Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみを添加した試料dのガラスは、ガラス化反応時に多量の清澄ガスが発生したものの、均質化熔融時に十分な清澄ガスが発生せず、結果として清澄性が悪かった。一方、SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び塩化物を添加した試料fのガラスは、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した試料aのガラスと同様、清澄性が良好であった。

【0030】(実施例2)表2及び表3は、本発明の方法により得られる無アルカリガラスの実施例(試料No. 1～8)を示している。

【0031】

【表2】

試料No.		1	2	3	4	5
ガラス組成	SiO <sub>2</sub>	48.0	56.0	59.0	58.0	63.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0	10.5	15.0	16.0	18.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.5	5.5	10.5	8.5	8.0
	MgO	—	2.0	0.5	1.0	5.0
	CaO	—	3.5	4.5	4.0	—
	BaO	25.0	15.0	6.0	9.5	1.0
	SrO	—	6.0	3.0	2.0	1.0
	ZnO	—	—	—	—	3.0
	SnO <sub>2</sub>	0.5	0.9	0.3	0.5	0.3
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.3	0.9	0.3	0.6
	Cl <sub>2</sub>	0.5	0.3	0.3	0.2	0.1
清澄性	1500°C・1hr	◎	◎	◎	◎	◎
	1550°C・1hr	◎	◎	◎	◎	◎
歪点 (°C)		595	640	645	660	670
耐塩酸性		○	○	○	○	○
耐ハッファドフッ酸		○	○	○	○	○

【0032】

\* \* 【表3】

(重量%)

試料No.		6	7	8
ガラス組成	SiO <sub>2</sub>	66.0	54.0	64.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.5	19.5	19.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.5	10.5	6.0
	MgO	—	—	0.5
	CaO	6.5	3.0	6.0
	BaO	0.5	2.0	0.5
	SrO	0.5	8.5	0.5
	ZnO	0.5	—	—
	SnO <sub>2</sub>	0.6	1.2	0.5
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	1.2	2.3
	Cl <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.2
清澄性	1500°C・1hr	◎	◎	◎
	1550°C・1hr	◎	◎	◎
歪点 (°C)		710	675	700
耐塩酸性		○	○	○
耐ハッファドフッ酸		○	○	○

【0033】各試料は次のようにして調製した。

【0034】表の組成を有するガラスとなるようにガラス原料を調合し、実施例1と同様にして清澄性を評価した。またこれらのガラス原料調合物を電気炉にて1550〜1600°Cで16〜24時間溶融し、成型して試※50

※料を得た。塩化物としてはBaCl<sub>2</sub>を使用した。このようにして得られた各試料について、耐熱性及び耐薬品性を評価した。結果を各表に示す。なお表中のガラス組成は、各成分を酸化物換算した値であり、また塩化物はガラス中に残存する量をCl<sub>2</sub>換算した値で示してあ

る。

【0035】表から明らかなように、各試料とも清澄性に優れ、しかも耐熱性、耐薬品性の特性についても良好であった。

【0036】なお耐熱性は、歪点をASTM C336-71の方法に基づいて測定した。耐薬品性は、耐塩酸性について各試料を80℃に保持された10重量%塩酸水溶液に24時間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価し、ガラス基板表面が変色したものを×、全く変色がないものを○で示した。また耐10  
バッファードフッ酸性は、各試料を20℃に保持された38.7重量%フッ化アンモニウムと1.6重量%フッ酸からなるバッファードフッ酸に30分間浸漬した後、

ガラス基板の表面状態を観察することによって評価し、ガラス基板表面が白濁したものを×、全く変化しなかったものを○で示した。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば、清澄剤として $\text{SnO}_2$ と $\text{Sb}_2\text{O}_3$ と塩化物を併用するために清澄性に優れ、表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスを製造することが可能である。

【0038】また、本発明の無アルカリガラスは、表示欠陥となる泡がなく、かつ優れた耐熱性、耐薬品性を有しており、特にディスプレイ用透明ガラス基板として好適である。